

D2

MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD WITH INTERSTITIAL VIA HOLE

Patent Number: JP8316642
Publication date: 1996-11-29
Inventor(s): HARUTA YOICHI; MATSUMOTO TAKEYA; KANBAYASHI TOMIO; HIRAOKA HIDEKI; FUJIWARA MASAHIRO
Applicant(s):: TOAGOSEI CO LTD
Requested Patent: JP8316642
Application Number: JP19950145405 19950519
Priority Number(s):
IPC Classification: H05K3/46
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide interstitial via holes of a high interlayer-insulation quality in a multilayer printed wiring board, by filling the hardened material made of a plugging resin composite containing the specific amount of a filler into the through holes of its inner layer panel, and by providing on both the surfaces of the inner layer panel the cured material layers made of an insulation-layer-oriented radical-curing resin composite of specific compounds being grouped therein.

CONSTITUTION: With the cured material made of a plugging resin composite 7 containing a filler of 10-60wt.%, a through hole 16 of an inner layer panel 5 is filled. Then, on both the surfaces of this inner layer panel 5, the cured material layers made of an insulation-layer-oriented radical-curing resin composite 3 wherein the following compounds (1), (2) are mixed and no filler is contained or the content percentage of its filler is lower than the plugging resin composite 7 are provided to form wiring patterns 4 thereon. (1) and (2) run as follows. (1) is a copolymer of its main monomer components being acrylic acid/meta-acrylic acid and (meta-)acrylic acid ester, and (2) is a polymerized compound having C=C unsaturated double bonds at its ends.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

特開平 8-316642

(43)公開日 平成 8年 (1996)11月29日

(51) Int.Cl.
H05K 3/46

識別記号

6921-4E
6921-4EF I
H05K 3/46N
T

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 11頁)

(21)出願番号 特願平 7-145405

(22)出願日 平成 7年 (1995)5月19日

(71)出願人 000003034
東亞合成株式会社
東京都港区西新橋1丁目 14番1号(72)発明者 春田 要一
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亞合成株式会社名古屋総合研究所内
(72)発明者 松本 健也
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亞合成株式会社名古屋総合研究所内
(72)発明者 神林 富夫
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亞合成株式会社名古屋総合研究所内

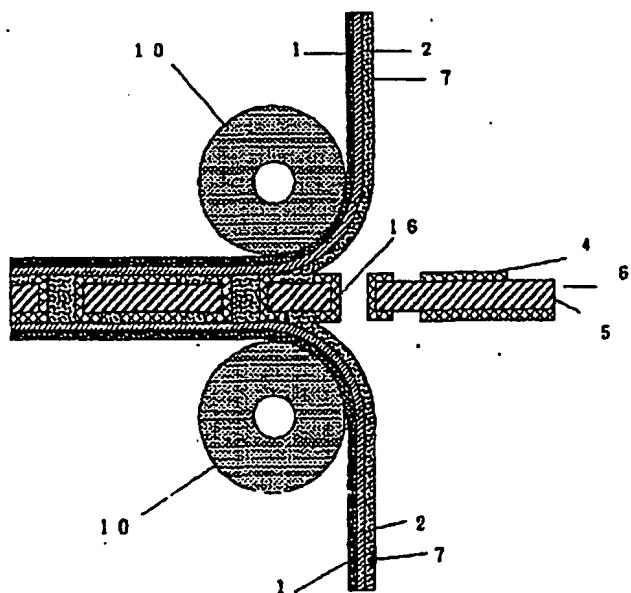
最終頁に続く

(54)【発明の名称】インダストリーシャルバイアホールを有する多層プリント配線板およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 フィラーを含まず硬化性でかつ加熱流動性の小さな絶縁層用樹脂組成物の層が銅はく上に形成され、該層の上に、フィラーを10~60重量%含有し硬化性でかつ加熱流動性の大きい穴埋め用樹脂組成物の層が形成されてなる銅張絶縁シートの樹脂側を、めっきスルーホールを有する内層パネルの両面に熱ラミネートする工程；前記各樹脂組成物を硬化させる工程；スルーホールを設ける工程；スルーホールめっきを施し、内層パネルの配線パターンと外層銅はく間を電気的に接続する工程；外層銅はくに配線パターンを形成する工程；からなるインダストリーシャルバイアホールを有する多層プリント配線板の製造方法。

【効果】 バリードバイアホールの穴埋めされた樹脂部分にクラックが入らず、絶縁信頼性の高いインダストリーシャルバイアホールを有する多層プリント配線板が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィラーを10~60重量%含有してなる穴埋め用樹脂組成物の硬化物で充填されためっきスルーホールを有する内層パネルの表裏に、下記の(1)および(2)を配合してなり、かつフィラーを含まないかまたはその含有率が前記穴埋め用樹脂組成物より低い絶縁層用ラジカル硬化性樹脂組成物の硬化物の層を設け、その上に配線パターンを形成してなるインターフェイシャルバイアホールを有する多層プリント配線板。

(1) アクリル酸および/またはメタクリル酸、並びにアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルを主モノマー成分とする共重合体

(2) 末端にC=C不飽和二重結合を有する重合性化合物

【請求項2】 フィラーを10~60重量%含有しラジカル硬化性でかつ加熱流動性の大きい穴埋め用樹脂組成物の層が、離型フィルムに形成されてなる穴埋め樹脂用シートの樹脂側を、めっきスルーホールを有する内層パネルの片面に熱ラミネートして前記めっきスルーホールを該樹脂組成物で充填すると共に、該内層パネルの穴埋め樹脂用シートをラミネートした面と反対側の面に、フィラーを含まないかまたはその含有率が前記穴埋め用樹脂組成物よりも低く、ラジカル硬化性でかつ前記穴埋め用樹脂組成物よりも加熱流動性の小さい絶縁層用樹脂組成物の層が、銅はく上に形成されてなる銅張絶縁シートの樹脂側を熱ラミネートする工程；穴埋め樹脂用シートの離型フィルムを取り除いた後、その面に、フィラーを含まないかまたはその含有率が前記穴埋め用樹脂組成物よりも低く、ラジカル硬化性でかつ加熱流動性を有する絶縁層用樹脂組成物の層が銅はく上に形成されてなる別の銅張絶縁シートを、その樹脂側においてラミネートする工程；前記穴埋め用樹脂組成物および絶縁層用樹脂組成物を加熱および/または活性エネルギー線の照射により硬化させる工程；スルーホールを設ける工程；スルーホールめっきを施し、内層パネルの配線パターンと外層銅はく間を電気的に接続する工程；外層銅はくに配線パターンを形成する工程；からなるインターフェイシャルバイアホールを有する多層プリント配線板の製造方法。

【請求項3】 フィラーを含まないかまたはその含有率が後記穴埋め用樹脂組成物よりも低く、ラジカル硬化性でかつ加熱流動性の小さい絶縁層用樹脂組成物の層が銅はく上に形成され、該樹脂組成物の層の上に、フィラーを10~60重量%含有しラジカル硬化性でかつ加熱流動性の大きい穴埋め用樹脂組成物の層が形成されてなる銅張絶縁シートの樹脂側を、めっきスルーホールを有する内層パネルの両面に熱ラミネートして、前記めっきスルーホールを穴埋め用樹脂組成物で充填すると共に、内層パネルを絶縁層用樹脂組成物の層で覆う工程；前記穴埋め用樹脂組成物および絶縁層用樹脂組成物を加熱および/または活性エネルギー線の照射により硬化させる工

程；スルーホールを設ける工程；スルーホールめっきを施し、内層パネルの配線パターンと外層銅はく間を電気的に接続する工程；外層銅はくに配線パターンを形成する工程；からなるインターフェイシャルバイアホールを有する多層プリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、バリードホールを含むインターフェイシャルバイアホール（以下「IVH」と称する。）を有し、高密度配線が可能でかつ信頼性の高い多層プリント配線板およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、多機能化に伴って、現在プリント配線板はより高密度化の方向に進んでいる。例えば、導体回路の細線化；高多層化；スルーバイアホール、ブラインドバイアホール（めくら穴）およびバリードバイアホール（埋め込み穴）等のIVHを含むスルーホールの小径化；薄型化；小型チップ部品の表面実装による高密度実装等がある。一方、高密度化に伴い

20 従来のプリント配線板では高価格となる傾向があった。

【0003】従来、ガラスエポキシプリプレグまたはガラスポリイミドプリプレグを単数または複数枚介し、両面に銅はくを積層してなる銅張積層板の両面をエッチング処理を施して配線パターンを形成してなる内層パネルを作成し、これに黒化処理を行った後、プリプレグおよび銅はくを適宜レイアップしてプレスにより加熱加圧積層し、統いてドリル穴加工、スルーホールめっき、外層銅はくをエッチング処理して配線パターン形成を行うことにより多層プリント配線板が製造してきた。

30 【0004】さらに高多層でかつ高密度配線が必要な場合には、上記の多層プリント配線板のめっきスルーホールをバリードバイアホールとして利用する方法がある。すなわち、例えば4層構造の多層プリント配線板の表裏へさらにプリプレグおよび銅はくを適宜レイアップし、プレスにより加熱加圧積層することによりプリプレグの樹脂をめっきスルーホールに流入して充填させて6層構造を有する銅張積層板を作成し、次にドリル加工、スルーホールめっき、エッチング等の処理をして配線パターンを形成して6層構成のバリードバイアホールを有する多層プリント配線板を作成していた。

【0005】従来の多層プリント配線板の製造方法では、一般的には上述のように熱プレスを使用するため、熱プレスの準備として内層パネル、0.05~0.2mm厚のプリプレグ1~2枚と、銅はく、離型フィルムおよび鏡面プレス板等をレイアップし、それを熱プレスまたは真空熱プレスで熱圧着し、その後取り出して解体する等の作業が必要である。この作業は、レイアップ、加熱時の温度上昇、加熱圧着、冷却、解体等からなりバッチ生産であり、工数が大きいという問題があった。

50 【0006】また、通常の熱プレスでは、めっきスル-

ホールにプリブレグの樹脂を流入させても、樹脂を完全に埋め込んだボイドのないバリードバイアホールを形成することは困難であった。ボイドがあると吸湿して絶縁劣化、導体部分の腐食等の問題を生じる。これを防ぐため、予めめっきスルーホールに樹脂を埋め込んでからプリブレグおよび銅はくを積層する方法があるが、工程が余分であった。その場合には内層パネルの製造過程でスルーホールめっきを施した後、配線パターンを形成する前にロールコーティング、スクリーン印刷等で穴埋め用樹脂を埋め込み、硬化した後にバフ研磨等で内層パネルの表面に付着した樹脂を除去する必要がある。このバフ研磨処理工程において研磨しすぎるとめっきバイアホールのコーナー部分が研磨により除去されて欠損不良が生じるという問題があった。

【0007】また、ドリル穴加工は1穴づつ空けることは工数が大きいので、一般的には銅張積層板を複数枚重ねてドリル穴加工することにより効率を高めている。しかしながら、最近のように高密度化が進み、スルーバイアホール、ブラインドバイアホール等の小径穴が必要になるとすると加工精度、ドリル強度等の問題から銅張積層板を重ねてドリル加工することが不可能となり、1穴づつ精度良く空けるために高度な加工技術が必要となり、生産性の低下、設備費用の上昇等の問題を有していた。

【0008】上記問題を解決するために本発明者等は特願平5-66161号、特願平6-100725号等で、加熱流動性を有しかつアルカリ可溶性の樹脂を銅はくに塗布した銅張絶縁シートを、めっきバイアホールを有する内層パネルにロールラミネートし、ブラインドバイアホールを銅はくのエッチングおよび露出した樹脂のアルカリ溶解で形成し、硬化した後必要であればスルーホールめっきやパターン形成を行うことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法を提案した。しかし、図13に示すように、バリードバイアホールの穴埋めされた樹脂部分に製造過程の硬化収縮あるいはオイルティップ試験等の冷熱サイクルの温度履歴により、クラック14が発生するという問題が生じていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来法の欠点をなくし、バリードバイアホール部分にクラックが生じず、かつ層間絶縁性の高いIVHを有する多層プリント配線板およびその製造方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のIVHを有する多層プリント配線板は、フィラーを10~60重量%含有してなる穴埋め用樹脂組成物の硬化物で充填されためっきスルーホールを有する内層パネルの表裏に、下記の(1)および(2)を配合してなり、かつフィラーを含まないかまたはその含有率が前記穴埋め用樹脂組成物より低い絶縁層用ラジカル硬化性樹脂組成物の硬化物の層

を設け、その上に配線パターンを形成してなるものである。

- (1) アクリル酸および/またはメタクリル酸(以下「(メタ)アクリル酸」と称する。)、並びに(メタ)アクリル酸エステルを主モノマー成分とする共重合体
- (2) 末端にC=C不飽和二重結合を有する重合性化合物

【0011】本発明によれば、バリードバイアホール部分は、加熱収縮が小さいフィラー入りの穴埋め用樹脂組成物とすることにより補強され、クラックが入り難くなる。一般にフィラーを配合すると吸湿による絶縁抵抗が低下するが穴埋め用樹脂組成物はめっきバイアホール中の導体内にあるから絶縁抵抗の低下は関係ない。また穴埋めされためっきバイアホール表面は絶縁層用樹脂組成物の層で覆われており、該絶縁層用樹脂組成物にはフィラーが含まれないか、または穴埋め用樹脂組成物より含有率が低いので絶縁抵抗の低下を防止することができる。すなわち、フィラー入りの穴埋め用樹脂組成物とフィラーを含まないかまたはその含有率が少ない絶縁層用樹脂組成物とを組み合わせることにより従来できなかつた欠陥のないIVHを有する多層プリント配線板が得られるのである。

【0012】絶縁層用樹脂組成物は、フィラーを含まないかまたは穴埋め用樹脂組成物よりフィラー含有率が低いものである。好ましい含有率は、絶縁層用樹脂組成物により形成される絶縁層の厚みと内層パネルの絶縁層の厚みの比から、式(1)で表される範囲であり、フィラーを含まないものが更に好ましい。

Y: 絶縁層用樹脂組成物中のフィラーの含有率。

30 x: 穴埋め用樹脂組成物中のフィラーの含有率。

a: 絶縁層用樹脂組成物により形成される絶縁層の厚み/内層パネルの絶縁層の厚み。

$$0 \leq Y \leq ax \quad \dots (1)$$

【0013】本発明のIVHを有する多層プリント配線板の製造方法の一つ(以下「製造方法(A)」と称する。)は、次の工程からなる。フィラーを10~60重量%含有しラジカル硬化性でかつ加熱流動性の大きい穴埋め用樹脂組成物の層が、離型フィルムに形成されてなる穴埋め樹脂用シートの樹脂側を、めっきスルーホール40を有する内層パネルの片面に熱ラミネートして前記めっきスルーホールを該樹脂組成物で充填すると共に、該内層パネルの穴埋め樹脂用シートをラミネートした面と反対側の面に、フィラーを含まないかまたはその含有率が前記穴埋め用樹脂組成物よりも低く、ラジカル硬化性でかつ前記穴埋め用樹脂組成物よりも加熱流動性の小さい絶縁層用樹脂組成物の層が、銅はく上に形成されてなる銅張絶縁シートの樹脂側を熱ラミネートする工程; 穴埋め樹脂用シートの離型フィルムを取り除いた後、その面に、フィラーを含まないかまたはその含有率が前記穴埋め用樹脂組成物よりも低く、ラジカル硬化性でかつ加熱

50

流動性を有する絶縁層用樹脂組成物の層が銅はく上に形成されてなる別の銅張絶縁シートを、その樹脂側においてラミネートする工程；前記穴埋め用樹脂組成物および絶縁層用樹脂組成物を加熱および／または活性エネルギー線の照射により硬化させる工程；スルーホールを設ける工程；スルーホールめっきを施し、内層パネルの配線パターンと外層銅はく間を電気的に接続する工程；外層銅はくに配線パターンを形成する工程。

【0014】製造方法(A)では、めっきスルーホールを有する内層パネルの片面は、加熱流動性の大きい穴埋め用樹脂組成物の層が離型フィルムに形成されてなる穴埋め樹脂用シートで、反対面は穴埋め用樹脂組成物よりも加熱流動性の小さい絶縁層用樹脂組成物の層を銅はく上に形成してなる銅張絶縁シートで、好ましくは同時に熱ラミネートするもので、めっきスルーホール内には穴埋め用樹脂組成物が優先的に流動し充填されることになる。従って、ラミネート工程で樹脂の穴埋めが可能となり、従来のような個別の穴埋め工程や研磨を必要としないので工数が小さくなることと、研磨によるめっきスルーホールの破損もなくなる。

【0015】本発明のIVHを有する多層プリント配線板の別の製造方法(以下「製造方法(B)」と称する。)は、次の工程となる。フィラーを含まないかまたはその含有率が後記穴埋め用樹脂組成物よりも低く、ラジカル硬化性でかつ加熱流動性の小さい絶縁層用樹脂組成物の層が銅はく上に形成され、該樹脂組成物の層の上に、フィラーを10～60重量%含有しラジカル硬化性でかつ加熱流動性の大きい穴埋め用樹脂組成物の層が形成されてなる銅張絶縁シートの樹脂側を、めっきスルーホールを有する内層パネルの両面に熱ラミネートして、前記めっきスルーホールを穴埋め用樹脂組成物で充填すると共に、内層パネルを絶縁層用樹脂組成物の層で覆う工程；前記穴埋め用樹脂組成物および絶縁層用樹脂組成物を加熱および／または活性エネルギー線の照射により硬化させる工程；スルーホールを設ける工程；スルーホールめっきを施し、内層パネルの配線パターンと外層銅はく間を電気的に接続する工程；外層銅はくに配線パターンを形成する工程。

【0016】上記の製造方法によれば、内層パネルのめっきスルーホール内に穴埋め用樹脂組成物を1回のラミネートで充填することができ、かつ内層パネルと外層銅はく間の絶縁層を確保できるので、製造工数を極めて少なくすることができる。

【0017】本発明の上記2つのIVHを有する多層プリント配線板の製造方法において、絶縁層用樹脂組成物にアルカリ可溶性を持たせると、内層パネルを絶縁層および外層銅はくで積層してなる銅張積層板の銅はくをエッチングして穴を設け露出した樹脂層をアルカリ溶解することが可能となる。これによりバリードバイアホールに加えてブラインドバイアホールを含むIVHを有する

多層プリント配線板の製造が容易となり、より高密度配線の多層プリント配線板が得られる。

【0018】上記バリードバイアホールに加えてブラインドバイアホールを含むIVHを有する多層プリント配線板の製造においては、少なくとも絶縁層用樹脂組成物にアルカリ溶解性を持たせば良いが、内層パネルのめっきスルーホールの充填のために用いた穴埋め用樹脂組成物が内層パネルの配線パターン上に残留することがあるので、ブラインドバイアホールを形成する工程で内層パネルの配線パターン上の樹脂を完全に除去するためには、穴埋め用樹脂組成物にもアルカリ溶解性を付与することが好ましい。

【0019】本発明で使用する穴埋め用樹脂組成物および絶縁層用樹脂組成物は、硬化性を有するものである。該樹脂組成物は、ベースレジンを主成分とし、それ以外に、その種類および目的に応じて、接着性補強剤(架橋剤)、活性エネルギー線硬化反応開始剤、活性エネルギー線硬化反応促進剤および熱硬化剤から選ばれる必要な成分を配合して得られる。更に必要であれば、上記樹脂組成物に着色顔料、耐湿顔料、消泡剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、重合禁止剤または沈降防止剤等を適宜添加しても良い。

【0020】ベースレジンとしては、(メタ)アクリル酸、および(メタ)アクリル酸エステルを主モノマー成分とする共重合体(以下「(メタ)アクリル樹脂」と称する。)、特にラジカル硬化性を有する(メタ)アクリル樹脂が、硬化後の絶縁性および耐熱性に優れているので好ましい。また、バリードバイアホールに加えてブラインドバイアホールを含むIVHを有する多層プリント配線板を製造するためには、硬化前はアルカリ水溶液に可溶なベースレジンが更に好ましい。アルカリ水溶液に可溶な穴埋め用樹脂組成物としてはカルボキシ基を有するノボラック型エポキシアクリレートもベースレジンとして使用できる。

【0021】本発明で使用する各樹脂組成物の加熱による流動性は、ベースレジンの分子量、ベースレジンのガラス転移点、架橋剤の種類および架橋剤の量によって制御できる。すなわち、ベースレジンの分子量が小さいほど、ガラス転移点が高いほど、硬化前の流動性がより高い架橋剤を使用するほどおよび架橋剤の量が多いほど、樹脂組成物の加熱による流動性は一般的に大きくなる。

【0022】ここで、加熱による流動性が大きいとは、内層パネル上へ、銅張絶縁シートまたは穴埋め樹脂用シートを加熱積層する工程における加熱、すなわち概ね60～120℃の樹脂組成物が熱硬化しない温度範囲において、穴埋め用樹脂組成物の層が溶融して、内層パネルのめっきスルーホール内に容易に流れ出し、該穴を埋めることができるものと定義する。また製造方法(A)において、穴埋め用樹脂組成物よりも加熱流動性の小さいとは、上記の流動性を示す加熱温度において

て、絶縁層用樹脂組成物が実質的に穴埋め用樹脂組成物よりも流動性がなく、めつきスルーホールに流動する量は少ない一方、内層パネル表面の配線パターン間を埋めることのできる程度の流動性を有することを意味する。更に製造方法(B)における加熱流動性の小さいとは上記の加熱温度で実質的に絶縁層用樹脂組成物が流動せず、内層パネル表面の配線パターンと外層銅はく間にほぼ均一な厚みの絶縁層を保持できることを指す。

【0023】ベースレジンとしては、カルボキシル基、フェノール性水酸基等のアルカリ溶解性の基を含有するが、ラジカル硬化性のない樹脂と、カルボキシル基、フェノール性水酸基等のアルカリ溶解性の基、並びにアクリロイル基またはメタクリロイル基等のラジカル重合性基を有する、所謂ラジカル硬化性のある樹脂が挙げられ、後者の方が硬化後の絶縁性や耐熱性が優れているので好ましい。

【0024】ラジカル硬化性のない好ましいベースレジンとしては、アルカリ水溶液に可溶な(メタ)アクリル樹脂、特に(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、並びにスチレンまたはアクリロニトリル等のビニルモノマーとの共重合体が挙げられる。

【0025】ラジカル硬化性を有するベースレジンは、特にその不飽和基の濃度が0.1~5.0 meq/gの範囲が好ましく、更に好ましくは0.3~4.0 meq/gである。不飽和基の濃度が小さすぎるとラジカル硬化性が悪くなり、大きすぎると保存安定性が悪くなる。

【0026】ラジカル硬化性を有する好ましいベースレジンとしては、ラジカル硬化性を有しアルカリ水溶液に可溶な(メタ)アクリル樹脂、特に(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、並びにスチレンまたはアクリロニトリル等のビニルモノマーとの共重合体に、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレート(以下「グリシジル(メタ)アクリレート」と称する。)等のグリシジル基含有不飽和化合物を開環付加したもの(以下「開環付加物」と称する。)が、アルカリ溶解性に優れ、また硬化後の絶縁抵抗および耐熱性に優れているので好ましい。

【0027】この開環付加物は、溶剤(例えばジグライムなどのエーテル類、エチルカルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、イソプロピルアセテート等のエステル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類)に、前記共重合体を溶解し、グリシジル(メタ)アクリレートをそのまま或いは溶剤で希釈して滴下しながら反応させて得られる。

【0028】この際、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等のラジカル重合禁止剤を10~10,000 ppm、好ましくは30~5,000 ppm、特に好ましくは50~2,000 ppmの範囲で添加し、反応温度を好ましくは室温~170°C、更に好ましくは40~150°C、特に好ましくは6

0~130°Cの範囲で行うのが良い。また、触媒としてテトラブチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩、トリエチルアミンなどの三級アミン等を添加しても良い。

【0029】共重合体中のカルボキシル基にグリシジル(メタ)アクリレートのエポキシ基を開環付加させる際に、カルボキシル基の一部を残して適切な酸価になるようすれば、得られる樹脂はアルカリ可溶性となる。酸価が小さくなりすぎてアルカリ溶解性が低下した場合は、上記反応で生成した二級水酸基に無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸等の酸無水物を開環付加することにより酸価を上げることができる。

【0030】本発明の製造方法(A)における、穴埋め用樹脂組成物よりも加熱流動性が小さい絶縁層用樹脂組成物のベースレジンとしては、その分子量(ゲルバーミューションクロマトグラフによるポリスチレン換算重量平均分子量)が15,000~50,000の範囲のものが好ましい。分子量が小さすぎると耐熱性、耐水性等が悪くなり、大きくなりすぎると加熱による流動性が小さくなり過ぎる。一方、穴埋め用樹脂組成物のベースレジンとしては1,000~30,000が好ましい。分子量が小さすぎると耐熱性、耐水性等が悪くなり、大きくなりすぎると加熱による流動性が小さくなり過ぎる。本発明の製造方法(B)における、加熱による流動性が小さい絶縁層用樹脂組成物を構成するベースレジンは、20,000~200,000が好ましく、さらに好ましくは40,000~100,000である。分子量が小さすぎると加熱による流動性が大きくなりすぎ、分子量が大きくなりすぎるとアルカリ溶解性が悪くなる。

【0031】本発明で使用する樹脂組成物を構成するベースレジンは、その酸価が0.2~10.0 meq/gの範囲が好ましく、さらに好ましくは0.4~5.0 meq/gで、特に好ましくは0.6~3.0 meq/gである。酸価が小さすぎるとアルカリ溶解性が悪くなり、大きすぎると耐水性等が悪くなる。

【0032】本発明で使用する樹脂組成物には、架橋剤として末端にC=C不飽和二重結合を有する重合性化合物を配合することが好ましい。該化合物を配合することにより、ベースレジンにラジカル硬化性がたとえなくとも、樹脂組成物にラジカル硬化性を付与できる可能性がある。加熱および/または活性エネルギー線の照射により、前記C=C不飽和二重結合の重合を開始することにより、樹脂組成物は硬化を起こす。

【0033】具体的には末端にアクリロイル基および/またはメタクリロイル基(以下「(メタ)アクリロイル基」と称する。)、アリル基或いはビニル基を有する化合物が挙げられる。その例としては、単官能性化合物と

しては2-エチルヘキシルアクリレートおよび／または2-エチルヘキシルメタクリレート（以下「アクリレートおよび／またはメタクリレート」を「（メタ）アクリレート」と称する。）、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート；2官能性化合物としてはウレタンアクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオベンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオベンチルグリコールジ（メタ）アクリレート；多官能性化合物としてはトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられ、これらの付加物または縮合物も使用できる。

【0034】上記架橋剤としては特にウレタンアクリレート、ポリブロビレングリコールジ（メタ）アクリレートおよびペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートが好ましい。ウレタンアクリレートは表面銅はくと樹脂層との密着性を高める作用を特に有し、ポリブロビレングリコールジ（メタ）アクリレートは樹脂組成物の加熱による流動性を高める作用を特に有し、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートは樹脂組成物の硬化後の耐熱性を高める作用を特に有している。上記架橋剤は1種または2種以上を、ベースレジン100重量部に対して、20～120重量部添加することが望ましい。120重量部を超えるとアルカリ水溶液による溶解性が悪くなり、樹脂残留物が生じ易い。20重量部未満では樹脂組成物と外層銅はく間の十分な密着強度が得られ難くなる。

【0035】フィラーとしては、タルク、炭酸バリウム、焼成クレー等の単独または混合物さらにはこれらにアエロジルを少量添加したものが使用できる。穴埋め用樹脂組成物における、その配合量は樹脂組成物のうち10～60重量%が好ましい。10重量%未満では、樹脂の硬化収縮によるクラックの防止ができず樹脂層の絶縁性の劣化を招き、60重量%を超えると塗布時および加熱時の流動性が得られなくなる。

【0036】本発明の多層プリント配線板の製造方法（A）または（B）において、樹脂組成物の硬化は加熱によって行うことができるが、電子線のような活性エネルギー線によっても可能である。加熱の場合その温度は80～180℃の範囲が好ましく、より好ましくは150～170℃で30～60分である。熱硬化で180℃を超えると内層パネルを構成する樹脂組成物が劣化を起こし、80℃未満では硬化に時間がかかると共に、架橋

が不充分で絶縁抵抗が充分に出ない。

【0037】電子線照射の場合には180～300kVで10～50Mradの条件がよく、銅はくを電子線が透過することにより18～35μm厚の銅はくの下の樹脂組成物の層も硬化させることができる。

【0038】樹脂組成物を好適に硬化させるために、重合開始剤や増感剤を配合することが望ましい。重合開始剤のうち、紫外線、電子線等活性エネルギー線による硬化反応開始剤としては、ベンゾインエーテル系としてペンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン；ケタール系としてベンジルジアルキルケタール；アセトフェノン系として2, 2'-ジアリコキシアセトフェノン、2-ヒドロキシアセトフェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン；ベンゾフェノン系としてベンゾフェノン、4-クロルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロルベンゾフェノン、4, 4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ジベンゾスペロン、ベンジメチルケタール；チオキサントン系としてチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-アルキルチオキサントン、2, 4-ジアルキルチオキサントン、2-アルキルアントラキノン、2, 2'-ジクロロ-4-フェノキシアセトン等が挙げられ、その配合量はベースレジンおよび前記架橋剤の合計量100重量部に対して0.5～1.0重量部が好ましい。0.5重量部未満では反応が十分開始されなく、1.0重量部を超えると樹脂層が脆くなる。

【0039】活性エネルギー線硬化の反応時の増感剤としては新日本化工（株）製のニッサンキュアEPA、EMA、IAMA、EHMA、MABP、EABP等、日本化薬（株）製のカヤキュアEPA、DETX、DMBI等、Ward Blenkinsop社製のQuanta cure EPD、BEA、EOB、DMB等、大阪有機（株）製のDABA、大東化学（株）製のPAA、DAA等が挙げられる。その配合量はベースレジン100重量部に対して0.5～1.0重量部が好ましい。0.5重量部未満では活性エネルギー線硬化の反応速度は向上せず、1.0重量部を超えると反応が速くなり、シェルフライフを低下させる。電子線照射で使用する場合は反応増感剤を省いててもよい。

【0040】熱硬化させる場合の重合開始剤としては、パーオキサイド系が使用可能であるが、中でも保存安定性の面からジブチルパーオキサイド、ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等のアルキルパーオキサイドまたはアリールパーオキサイドが好ましい。その量はベースレジンおよび前記架橋剤の合計量100重量部に対して0.01～1.0重量部が好ましい。0.

0.1重量部未満では硬化時間が長くなり、1.0重量部を超えるとシェルフライフが短くなり作業性が悪くなる。紫外線照射、電子線照射等を行う場合には必ずしも熱硬化剤を必要としないが、銅はくの接着安定性、はんだ耐熱性等密着性を高めるためには熱硬化剤を添加した方が好ましい。

【0041】熱ラミネートの手段として、熱ロールラミネートを用いること連続的に加熱積層ができるので生産性が良く好ましい。この場合、圧力はエアー圧1~5kg/cm²、ロール加熱温度は70~100°Cとすることが好ましい。真空下でラミネートすればバリードバイアホールや配線パターン間の気泡の巻き込みを完全に防止できるのでさらに好ましい。

【0042】本発明で使用する穴埋め用樹脂組成物の層を離型フィルムに形成してなる穴埋め樹脂用シートにおいて、穴埋め用樹脂組成物の厚さは、ラミネートする内層パネルの厚さ、穴径、穴数に依存するが30~100μmが好ましい。

【0043】本発明の製造方法(A)において穴埋め樹脂用シートと共に使用する、銅張絶縁シートの絶縁用樹脂組成物は、加熱流動性が穴埋め用樹脂組成物よりも小さいもので、単層構造でも良いが、製造方法(B)で用いる絶縁層用樹脂組成物と同等の加熱流動性の小さい絶縁樹脂組成物の層を20~60μm厚で銅はくに形成し、その上に、前記加熱流動性が穴埋め用樹脂組成物よりも小さい絶縁層用樹脂組成物の層を30~70μm形成させた、絶縁用樹脂組成物が複層の銅張絶縁シートを用いてもよい。

【0044】本発明の製造方法(B)において、内層パネルの両面に同時にラミネートする銅張絶縁シートの加熱による流動性のない絶縁層用樹脂組成物の層の厚さは20~60μm、加熱による流動性の大きいフィラー含有の穴埋め用樹脂組成物の層の厚さは30~100μmとすることが好ましい。

【0045】本発明で用いる銅はくは、そのマット面に樹脂組成物の層を形成すると両者の密着性が良好となるので好ましい。銅張絶縁シートを内層パネルに熱ラミネートする際に、樹脂組成物と内層される配線パターンとの接着力を確保するために、該配線パターン表面を粗面化処理、ブラックオキサイド処理(黒化処理)、ブラウンオキサイド処理、レッドオキサイド処理等を施しておくことが好ましい。

【0046】本発明で使用する穴埋め樹脂用シートまたは銅張絶縁シートは、多層プリント配線板の製造を連続的に行えるように、離型フィルムまたは離型紙を介してロール状に巻き取っておくと、そのロール状の穴埋め樹脂用シートまたは銅張絶縁シートを、内層用パネルに熱ロールで連続的に加熱積層することができるので好ましい。

【0047】本発明の多層プリント配線板の製造におい

て、銅はくをエッチングして微細穴を設け、アルカリ水溶液でその微細穴下の樹脂組成物の層を溶解させて、スルーホールを介して外層の銅はく同士を電気的に接続する場合、或いは露出した内層用パネルの配線パターンと外層の銅はくとを電気的に接続する方法としては、無電解めっきまたは/および電解めっき法、金、銀、銅、はんだ等の導電ペーストをスクリーン印刷、ディスペンサー、ピン印刷等で塗布し乾燥硬化する方法等が使用できる。

10 【0048】本発明で使用する内層パネルとしては、両面スルーホールプリント配線板、4層以上の多層プリント配線板、金属ベースまたはメタルコアプリント配線板等を使用することができる。

【0049】

【実施例】

(ベースレジンの合成例1) n-ブチルメタクリレート4.0重量部、メチルメタクリレート1.5重量部、ステレン1.0重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート1.0重量部、メタクリル酸2.5重量部およびアゾビスイソブチ

20 ルニトリル1重量部からなる混合物を、窒素ガス雰囲気下で温度80°Cに保持したプロピレングリコールモノメチルエーテル1.20重量部中に5時間かけて滴下した。1時間熟成後、更にアゾビスイソブチルニトリル0.5重量部を加えて2時間熟成することによりカルボキシル基含有メタクリル樹脂を合成した。次に空気を吹き込みながら、グリシジルメタクリレート2.0重量部、テトラブチルアンモニウムプロマイド1.5重量部および重合禁止剤としてハイドロキノン0.15重量部を加えて温度80°Cで8時間反応させて分子量50,000~8

30 0,000、不飽和基濃度1.14モル/kg、酸価1.2meq/gのベースレジンを合成した。

【0050】(ベースレジンの合成例2) n-ブチルメタクリレート5.0重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート9重量部、ステレン6重量部、メタクリル酸3.2.5重量部およびアゾビスイソブチルニトリル2重量部からなる混合物を、窒素ガス雰囲気下で温度90°Cに保持したプロピレングリコールモノメチルエーテル1.20重量部中に5時間かけて滴下した。1時間熟成後、更にアゾビスイソブチルニトリル1重量部を加えて2時間熟成することによりカルボキシル基含有メタクリル樹脂を合成した。次に空気を吹き込みながら、グリシジルメタクリレート2.0重量部、テトラブチルアンモニウムプロマイド1.5重量部および重合禁止剤としてハイドロキノン0.15重量部を加えて温度80°Cで8時間反応させて分子量25,000~40,000、不飽和基濃度1.14モル/kg、酸価1.9meq/gのベースレジンを合成した。

【0051】(ベースレジンの合成例3) n-ブチルメタクリレート5.0重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート9重量部、ステレン6重量部、メタクリル酸3.2.

50

5重量部およびアゾビスイソブチルニトリル2重量部からなる混合物およびメルカプタンを、窒素ガス雰囲気下で温度90℃に保持したプロビレングリコールモノメチルエーテル120重量部中に5時間かけて滴下した。1時間熟成後、更にアゾビスイソブチルニトリル1重量部を加えて2時間熟成することによりカルボキシル基含有メタクリル樹脂を合成した。次に空気を吹き込みながら、グリジルメタクリレート20重量部、テトラブチルアンモニウムプロマイド1.5重量部および重合禁止剤としてハイドロキノン0.15重量部を加えて温度80℃で8時間反応させて分子量5,000~15,000、不飽和基濃度1.14モル/kg、酸価1.9meq/gのベースレジンを合成した。

【0052】(第1の樹脂組成物の調製) 上述の合成例1のベースレジン50重量部、架橋剤としてペンタエリストールトリアクリレート(東亞合成(株)製アロニックスM-305)を25重量部、ウレタンアクリレート(東亞合成(株)製アロニックスM-1600)および硬化剤として日本油脂(株)製パークミルDを1.0重量部をよく混合して第1の樹脂組成物を調製した。

【0053】(第2の樹脂組成物の調製) 上述の合成例2のベースレジン50重量部、架橋剤としてアロニックスM-305を25重量部、アロニックスM-1600を25重量部および硬化剤としてパークミルDの1.0重量部をよく混合して第2の樹脂組成物を調製した。

【0054】(第3の樹脂組成物の調製) 架橋剤としてアロニックスM-305を25重量部、アロニックスM-1600を25重量部、焼成クレー50重量部および硬化剤としてパークミルDの1.0重量部を3本ロールでよく混合した後、上述の合成例3のベースレジン50重量部を混合して第3の樹脂組成物を調製した。

【0055】(銅張絶縁シートAおよびA'の作成) マット処理した1.8μmの銅はく1のマット面に上記第1の樹脂組成物をコンマコーナで塗布し、70℃、20分間乾燥させて40μm厚の樹脂組成物の層2を形成し、上記第1の樹脂組成物の層の上に第2の樹脂組成物を同様に塗布乾燥して40μm厚の樹脂組成物の層3を形成し、銅張絶縁シートAとした。同様に、第1の樹脂組成物の層の上に第2の樹脂組成物を同様に塗布乾燥して10μm厚の樹脂組成物の層3を形成し、銅張絶縁シートA'とした。

【0056】(銅張絶縁シートBの作成) マット処理した1.8μmの銅はく1のマット面に上記第1の樹脂組成物をコンマコーナで塗布し、70℃、20分間乾燥させて40μm厚の樹脂組成物の層を形成し、上記第1の樹脂組成物の層の上にフィラー入りの第3の樹脂組成物を同様に塗布乾燥して60μm厚の樹脂組成物の層3を形成し、銅張絶縁シートBとした。

【0057】(穴埋め樹脂用シートの作成) ポリエステルテレフタレート(PET)フィルム8に上記第3の樹

脂組成物をコンマコーナで塗布し、70℃、20分間乾燥させて60μm厚の樹脂組成物の層7を形成して穴埋め樹脂用シート9とした。

【0058】(多層プリント配線板の作成) 本発明の多層プリント配線板の製造方法を図面に則して説明する。図1~図9は本発明の実施例1であるIVHを有するプリント配線板の製造過程を説明するための概略断面図である。図10~図12は本発明の実施例2であるIVHを有する多層プリント配線板の製造方法を説明するための概略断面図である。

【0059】実施例1.

(内層パネルの作成) 銅はく厚さ35μmで板厚0.4mmのガラスエポキシ銅張積層板の所定の位置に0.35mmの穴をドリル加工し、周知のスルーホール銅めっきを施し、更に選択エッチングにより表面銅はくに配線パターン4を形成してめっきスルーホールを有する2層構造の内層パネル6を作成した。

【0060】(プリント配線板の作成) 次に、図1~図2に示すように、内層パネル6の片面に穴埋め樹脂用シート9、反対面には銅張絶縁シートAを85℃の熱ロール10でラミネートして、フィラーの入った樹脂組成物7をめっきスルーホール16中に充填すると同時に銅張絶縁シートAの第2の樹脂組成物3を内層パネル6の配線パターン4間に埋め込んだ。ここで内層パネル6の穴埋め樹脂用シート9をラミネートする面の配線パターン4間にフィラー入りの第3の樹脂組成物が充填されることになる。

【0061】次に、図3~図4に示すように穴埋め樹脂用シート9のPETフィルム8を剥離した後に、銅張絶縁シートA'を再度ラミネートして内層パネルを有する外層銅はくを有する銅張積層パネルを作成した。

【0062】次に、図5~図9に示すようにエッチングレジスト11を形成してブラインドバイアホールを設ける位置の銅はくをエッティングして微細穴を設け、その後の露出した樹脂組成物2の層を、1%炭酸ナトリウム溶液をスプレー噴射で40℃、80秒間処理して溶解させ、水洗、10%硫酸水溶液で洗浄することにより、ブラインドバイアホール12を形成した。

【0063】次に、前記パネルに電子線を180KVで40Mrad照射して樹脂組成物を硬化した後、エッチングレジストを2%水酸化ナトリウムで剥離した後160℃30分間加熱した。次に必要な位置にドリル加工を施し、導通用スルーホール13を設け、パネル全面を活性化処理した後、硫酸銅9g/リットル、エチレンジアミン4酢酸12g/リットル、2,2'ジビリジル10mg/リットルおよび37%ホルムアルデヒド3g/リットルからなり水酸化ナトリウムでpH12.5に調整した30℃の無電解銅めっき液で、0.5~1.0μmめっきした後、硫酸銅60g/リットル、硫酸180g/リットルからなり水酸化ナトリウム0.07g/リットル、

おいて100Vアノード
なかった。

【0066】実施例2

図10に示すようにめっきスルーホール16を有する内層パネル6の両面に同時に銅張絶縁シートBを熱ロールでラミネートして、フィラー入りの第3の樹脂組成物7を内層パネルのめっきスルーホール16内および両面の配線パターン4間に充填し、内層パネルの配線パターン4上と外層銅はく1間に均一な第1の樹脂組成物1の層を有する図11に示すように銅張絶縁パネルを作成した。以下実施例1と同様に、ブラインドバイアホールの形成、電子線照射および熱硬化、導通用スルーホールのドリル加工、スルーホールめっきおよび選択エッティングを行い、図12に示すようにめっきブラインドバイアホールおよびバリードバイアホールを有する多層プリント配線板を作成した。

【0067】上記のように作成した多層プリント配線板のバリードバイアホール部分の樹脂にクラックは観察されなかつた。また、260°C 120秒はんだ浸漬試験や260°C 10秒のオイルディップ+常温のトリクロロエチレン10秒を1サイクルとするオイルディップ試験において100サイクル後でも樹脂にクラックは認められなかつた。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、バリードバイアホールの穴埋めされた樹脂部分にクラックが入らず、絶縁信頼性の高いIVHを有する多層プリント配線板が得られるものである。また、従来のバリードバイアホール形成のように穴埋め工程時に研磨処理等を行わないので、めっきスルーホールの信頼性の高い多層プリント配線板が製造できる。さらに、アルカリ可溶樹脂組成物を使用することによりブラインドバイアホールを容易に設けることが可能となり、ブラインドバイアホールおよびバリードバイアホール双方を有する多層プリント配線板が高い生産性で製造でき、工業上利用価値の高いものである。

【図面の簡単な説明】

に穴を設け、樹脂を溶解してブラインドバイアホールを形成する工程の概略断面図ある。

【図7】同製造過程における、導通用スルーホールを設ける工程の概略断面図である。

20 【図8】同製造過程における、めっき工程後の概略断面図である。

【図9】同製造過程における、選択エッティングして配線パターンを形成する工程の概略断面図である。

【図10】本発明の実施例2であるIVHを有する多層プリント配線板の製造過程における、内層パネルの両面に銅張絶縁シートをラミネートする工程を示す概略断面図である。

【図11】同製造過程における、ラミネート後の状態を示す概略断面図である。

30 【図12】同製造過程における、選択エッティングして配線パターンを形成する工程の概略

【図13】従来例のバリードバイアホール部分のクラック発生状態を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1 銅はく

2 第1の樹脂組成物

3 第2の樹脂組成物

4 配線パターン

5 絶縁基板

40 6 内層パネル

7 フィラー入りの第3の樹脂組成物

8 PETフィルム

9 穴埋め樹脂用シート

10 热ロール

11 エッティングレジスト

12 ブラインドバイアホール

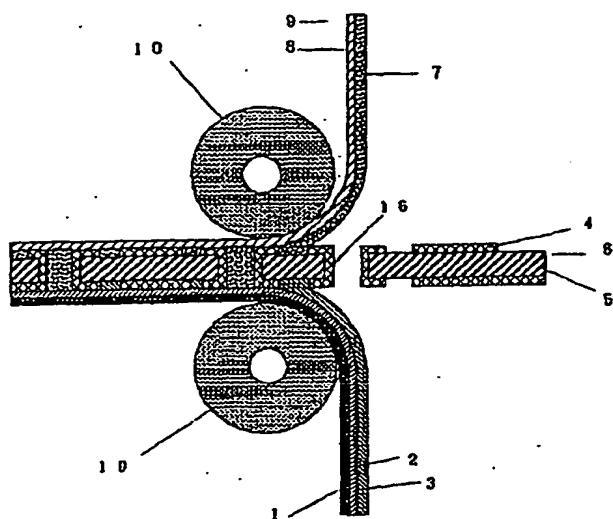
13 導通用スルーホール

14 めっきブラインドバイアホール

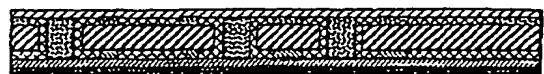
15 めっきスルーホール

50 16 めっきスルーホール

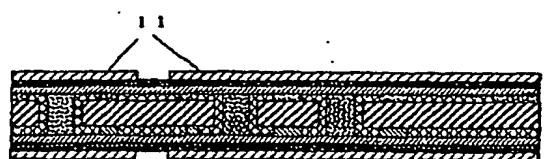
【図 1】



【図 2】



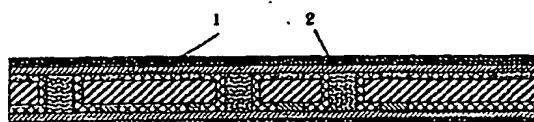
【図 5】



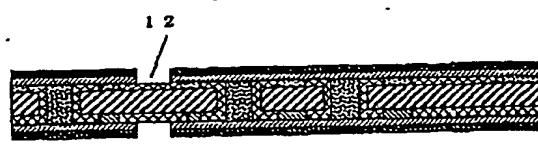
【図 3】



【図 4】



【図 6】



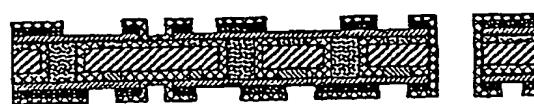
【図 7】



【図 8】



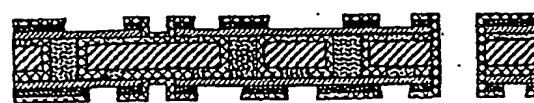
【図 9】



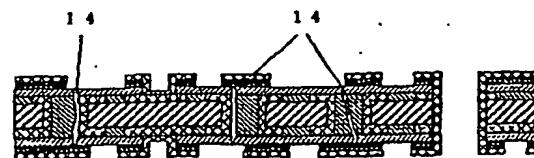
【図 11】



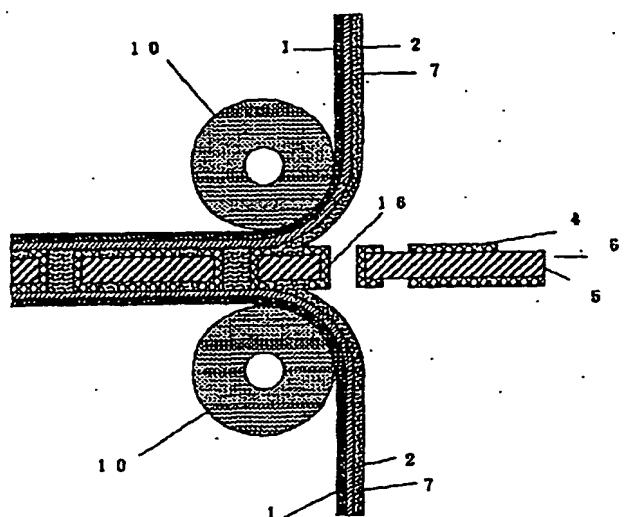
【図 12】



【図 13】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 平岡 秀樹
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亞合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 藤原 正裕
愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亞合成株式会社名古屋総合研究所内

Partial translation of document D2

Paragraph [0035]

Column 9, line 35 o line 42

As the filler, it is possible to use talc, barium sulfate, calcined clay, a mixture thereof or a mixture thereof containing a small amount of aerosil. It is preferred that the compounding amount of the filler in the resin composition for filling holes is within a range of 10 to 60 wt% with respect to the resin components. When the compounding amount is less than 10 wt%, cracks are caused by shrinkage on curing of the resin, so that the insulation property of the resin layer deteriorates. When the compounding amount is more than 60wt%, the flowability of the resin can not be obtained at the applying and heating steps.

Paragraph [0055]

Column 13, line 32 to line 41

(Preparation of copper clad insulation sheets A and A')

The first resin composition was applied on a mat-treated surface of a copper foil having 18 μm by use of a comma coater. By drying the applied resin composition at 70°C for 20 minutes, a layer 2 of the resin composition having the thickness of 40 μm was obtained. Similarly, a second resin composition was applied on the layer 2 of the first resin composition, and then dried to form a layer 3 of the resin composition having the thickness of 40 μm . Thus, a copper clad insulation sheet A was obtained. Similarly, the second resin composition was applied on the layer of the first resin composition, and then dried to form a layer 3 of the resin composition having the thickness of 10 μm . Thus, a copper clad insulation sheet A' was obtained.

Paragraph [0056]

Column 13, line 42 to line 48

(Preparation of a copper clad insulation sheet B)

The first resin composition was applied on a mat-treated surface of a copper foil 1 having 18

third resin composition, and dried to form a layer of the resin composition having the thickness of 60 μm . Thus, a copper clad insulation sheet B was obtained.

Paragraph [0060]

Column 14, line 18 to line 24

As shown in FIGS. 1 and 2, by use of a hot roller heated at 85°C, a resin sheet 9 for filling holes is laminated on a surface of an inside panel 6, and a copper clad insulation sheet A is laminated on the opposite surface of the inside panel 6. As a result, a resin composition 7 containing a filler was filled in plated through-holes, and at the same time the second resin composition 3 of the copper clad insulation sheet A was supplied into clearances between the wiring patterns of the inside panel 6.

Paragraph [0061]

Column 14, line 28 to line 31

Next, after the PET film 8 is peeled off from the resin sheet for filling holes, as shown in FIGS. 3 and 4, the copper clad insulation sheet A' is laminated again to obtain the copper clad laminate panel having the inner panel and the outer copper layer.